

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-349234

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/02
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 53/94
B01J 21/16
B01J 35/04
F01N 3/24

(21)Application number : 2001-157014

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 25.05.2001

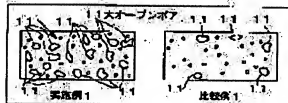
(72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU

(54) DIESEL EXHAUST EMISSION CONTROL FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance combustion efficiency of particulates by optimally designing open pores of a cell bulkhead and using even pore interiors as catalytic reaction fields.

SOLUTION: A total opening area of open pores opened in a cell bulkhead surface is provided at $\geq 30\%$ of a total surface area of the cell bulkhead, and a total opening area of large open pores with opening pore size of $\geq 30 \mu\text{m}$ is provided at $\geq 50\%$ of the total surface area. The particulates can be collected not only on a surface of the cell bulkhead but also in the pore interiors, and so, the particulates and catalytic metal can be contacted by using even surfaces of the pore interiors.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The body of a filter which *****ed) the both ends of opening of the cel of a ceramic honeycomb structure object in checkers by turns, It consists of a coat layer which is formed in a cel septum and consists of a porosity oxide, and a catalyst metal supported by this coat layer. It is the diesel emission-gas-purification filter which carries out oxidization combustion of the particulate by which uptake was carried out to the cel which is made to pass the pore of this cel septum and adjoins in exhaust gas at the sink this cel septum with this catalyst metal. The opening sum total area of the opening pore which carries out opening to this cel septum front face of this pore is 30% or more to the total surface area of this cel septum. And the diesel emission-gas-purification filter with which the aperture of opening is characterized by the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more being 50% or more of the full open opening area of this opening pore.

[Claim 2] The diesel emission-gas-purification filter according to claim 1 characterized by for the opening sum total area of said opening pore being 35 - 70% to the total surface area of said cel septum, and the sum total of the opening area of said large opening pore being 60 - 90% of the full open opening area of said opening pore.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the diesel emission-gas-purification filter reproduced by burning according to an operation of a catalyst and removing the caught particulate while catching the particulate (particulate matter) contained in the exhaust gas from a diesel power plant.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the gasoline engine, the injurious ingredient in exhaust gas has been decreasing certainly by severe regulation of exhaust gas, and advance of the technique in which it can be coped with. However, about the diesel power plant, the advance of a technique is also behind also in regulation from the unique situation that an injurious ingredient is discharged as particulates (particulate matter: sulfur system particles, such as a carbon particle and sulfate, the amount hydrocarbon particle of macromolecules, etc.), compared with the gasoline engine.

[0003] As an exhaust gas purge for diesel power plants currently developed by current, it roughly divides and the exhaust gas purge of a trap mold and the exhaust gas purge of an open type are known. Among these, as an exhaust gas purge of a trap mold, the ***** type honeycomb object made from a ceramic (diesel particulate filter (it is called Following DPF)) is known. This DPF controls discharge by coming to ***** the both ends of opening of the cel of a ceramic honeycomb structure object in checkers by turns, filtering exhaust gas by the pore of a cel septum, and carrying out uptake of the particulate to a cel septum.

[0004] However, since a pressure loss goes up by particulate deposition, it is necessary to remove periodically the particulate deposited with a certain means, and to reproduce in DPF. Then, when a pressure loss goes up conventionally, reproducing DPF by burning the particulate deposited in the burner or the electric heater is performed. However, in this case, the temperature at the time of combustion rises, so that there is much particulate alimention, and DPF may be damaged with the thermal stress by it.

[0005] So, in recent years, a coat layer is formed in the cel septum of DPF from an alumina etc., and the continuation playback type DPF which supported catalyst metals, such as platinum (Pt), in the coat layer is developed. Since the particulate uptake was carried out [the particulate] by the catalytic reaction of a catalyst metal carries out oxidation combustion according to this continuation playback type DPF, DPF is reproducible by making it burn simultaneous in uptake succeeding uptake. And since catalytic reaction can burn while there are little being comparatively generated at low temperature and collection volume, it has the advantage that the thermal stress which acts on DPF is small, and breakage is prevented.

[0006] As such a continuation playback type DPF, the thing of a configuration of that, as for the porosity oxide with which an average pole diameter is 5-35 micrometers, and the porosity of a cel septum constitutes a coat layer from 40 - 65% even if an average pole diameter is smaller than the average pole diameter of a cel septum occupies more than 90wt% is indicated by JP-9-220423.A. A coat layer can be formed even in the inner surface of not only the front face of a cel septum but pore by carrying out the coat of such a porosity oxide of high specific surface area. Moreover, since fixed, then coat thickness can be made thin for the amount of coats, increase of a pressure loss can be controlled.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in the continuation playback type DPF, it is desirable to carry out uptake of the particulate not only to the front face of a cel septum but to the interior of pore, to use to the front face inside pore, and to raise the contact probability of a particulate and a catalyst metal.

[0008] Moreover, with about 20 to 700 nm, although the particulate diameter of a primary particle is small, it exists as an aggregated particle of mum order by condensation etc. in exhaust gas. And in the conventional continuation playback type DPF, there is little opening area of the pore in which porosity carries out opening to a cel septum front face at 40 - 65% even if an average pole diameter is 5-35 micrometers, and the diameter of opening is also small. For example, it turns out that the pore whose diameter of opening is 10 micrometers is blocked by the particulate deposited within 10 minutes after engine starting. That is, uptake of most will be carried out to the front face of a cel septum, without almost carrying out uptake of the particulate to the interior of pore.

[0009] Therefore, by the conventional continuation playback formula DPF, the contact probability of a particulate and a catalyst metal is low, and there is the present condition that particulate oxidative degradation effectiveness is low.

[0010] This invention is made in view of such a situation, and it is designing the opening pore of a cel septum the optimal, and aims at using even the interior of pore as a catalytic-reaction place, and raising particulate combustion efficiency.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The description of the diesel emission-gas-purification filter of this invention which solves the above-mentioned technical problem The body of a filter which ***** (ed) the both ends of opening of the cel of a ceramic honeycomb structure object in checkers by turns. It consists of a coat layer which is formed in a cel septum and consists of a porosity oxide, and a catalyst metal supported by the coat layer. It is the diesel emission-gas-purification filter which carries out oxidation combustion of the particulate by which uptake was carried out to the cel which is made to pass the pore of a cel septum and adjoins in exhaust gas at the sink cel septum with a catalyst metal. The opening sum total area of the opening pore which carries out opening to the cel septum front face of pore is 30% or more to the total surface area of a cel septum, and the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more has the aperture of opening in it being 50% or more of the full open opening area of opening pore.

[0012] In the above-mentioned diesel emission-gas-purification filter, it is still more desirable for the opening sum total area of opening pore to be 35 - 70% to the total surface area of a cel septum, and for the sum total of the opening area of large opening pore to be 60 - 90% of the full open opening area of opening pore.

[0013]

[Embodiment of the Invention] With the diesel emission-gas-purification filter of this invention, the opening sum total area of the opening pore which carries out opening to the cel septum front face of pore is 30% or more to the total surface area of a cel septum, and the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more is carrying out [the aperture of opening] to 50% or more of the full open opening area of opening pore.

[0014] Thus, by having specified the opening area of opening pore, it can become possible to carry out uptake of the particulate not only to the front face of a cel septum but to the interior of pore, it can use to the front face inside pore, and a particulate and a catalyst metal can be contacted. Therefore, particulate combustion efficiency improves. Oxidation combustion of the particulate by which uptake was furthermore carried out can be carried out simultaneous in uptake succeeding uptake, and it becomes possible to reproduce a filter continuously. And since the particulate amount which particulate combustion efficiency improves and is deposited decreases, it is prevented further that the temperature at the time of combustion serves as an elevated temperature, and it can prevent further breakage of the diesel emission-gas-purification filter by thermal stress.

[0015] The particulate amount to which the opening sum total area of the opening pore which carries out opening to the cel septum front face of pore advances into pore that it is less than 30%, or the aperture of opening is [the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more] less than 50% of the full open opening area of opening pore to the total surface area of a cel septum decreases, and the operation effectiveness of this invention is not done so. Therefore, it is required for the opening sum total area of opening pore to be 30% or more to the total surface area of a cel septum, and it is desirable that it is especially 35% or more. Moreover, the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more requires that the aperture of opening should be 50% or more of the full open opening area of opening pore, and it is desirable that it is especially 60% or more.

[0016] However, the opening sum total area of opening pore is too large, or if the sum total of the opening area of large opening pore is too large, the particulate amount which a filtration function falls and passes a cel septum will increase [**** / that the reinforcement as a diesel emission-gas-purification filter runs short]. Therefore, as for the opening sum total area of opening pore, it is desirable to consider as 70% or less to the total surface area of a cel septum, and, as for the sum total of the opening area of large opening pore, it is desirable to carry out to 90% or less of the full open opening area of opening pore.

[0017] Moreover, the aperture of opening says the thing of opening pore 30 micrometers or more, the particulate amount of large opening pore to which this aperture advances into pore in less than 30 micrometers decreases, and the operation effectiveness of this invention is not done so. And aperture of opening of large opening pore it is desirable to be referred to as 100 micrometers or less. The aperture of opening of large opening pore If it exceeds 100 micrometers, the reinforcement as a diesel emission-gas-purification filter will run short, or the particulate amount which a filtration function falls and passes a cel septum will increase.

[0018] The body of a filter ***** the both ends of opening of the cel of a ceramic honeycomb structure object in checkers by turns, and can manufacture them from heat-resistant ceramics, such as cordierite. For example, the slurry of the shape of clay which uses cordierite powder as a principal component is prepared, it is fabricated and calcinated by extrusion molding etc., and it considers as a honeycomb structure object. It can replace with cordierite powder, and each powder of an alumina, a magnesia, and a silica can also be blended so that it may become a cordierite presentation. Cel opening of the end side of a honeycomb structure object is ***** (cd) in checkers by the slurry of the shape of same clay etc. after that, and cel opening which is not **** suggestion ***** in respect of an end in respect of the other end is ***** (cd) in checkers. The body of a filter can be manufactured by fixing ***** material by baking etc. after that.

[0019] And in order to form pore in the cel septum of the body of a filter and to form opening pore in a cel septum further, combustible powder, such as carbon powder, wood flour, starch, and resin powder, etc. is mixed in the above-mentioned slurry, and pore and opening pore can be formed because combustible powder disappears at the time of baking.

[0020] Moreover, in order to form so that opening pore may be specified to this invention, it can carry out by adjusting the particle size and the amount of combustible powder. For example, what is necessary is just to use the combustible powder whose particle size is 15-30 micrometers, in order for the aperture of opening to form large opening pore 30 micrometers or more. Moreover, in order to make it the sum total of the opening area of large opening pore become 50% of the full open opening area of opening pore, it is good to do 20-30 volume % mixing of the combustible powder of this size range into [all] combustible powder. In order to make it the opening sum total area of opening pore become 30% or more to the total surface area of a cel septum furthermore, it is good to do 20-30 volume % mixing of combustible powder into a clay-like slurry.

[0021] The coat layer which consists of a porosity oxide is formed in the cel septum of the body of a filter. this coat layer serves as support which supports a catalyst metal -- it can form from the multiple oxide which consists of oxides, such as aluminum 2O₃, and ZnO₂, CeO₂, TiO₂, SiO₂, or two or more of these sorts.

[0022] As for this coat layer, it is desirable to be formed not only in the front face of a cel septum but in the front face in the pore formed of disappearance of combustible powder. Thus, it is desirable to use the oxide powder or multiple oxide powder with which the thing of a particle size smaller than the average pole diameter of a cel septum occupies 90 % of the weight or more in order to form a coat layer, for example, as indicated by JP.9-220423A. If the thing of a bigger particle size than an average pole diameter increases more than 10 % of the weight, it will become difficult to form a coat layer in the front face in pore, and it will become difficult to carry out oxidation combustion of the particulate which advanced into pore.

[0023] Moreover, although the amount of formation of a coat layer is based also on the diameter of a cel of the body of a filter, it is desirable to consider as the range whose thickness is 1-10 micrometers, or the range which is per [60-200g] volume of 1l. of the body of a filter. If the amount of formation of a coat layer becomes less than this range, since a catalyst metal will be supported by high density, if it is exposed to an elevated temperature, grain growth of a catalyst metal may arise and activity may fall. Moreover, if the amount of formation of a coat layer increases more than this range, while a pressure loss will increase, the path and opening area of pore and opening pore will fall.

[0024] What is necessary is to make oxide powder or multiple oxide powder into a slurry with a binder component and water, such as alumina sol, and just to calcinate, after making the slurry adhere to a cel septum in order to form a coat layer. Although dip coating usual to making a slurry adhere to a cel septum can be used, it is desirable to remove the extraneous article of a slurry which entered in pore by the air blow or suction.

[0025] The catalyst metal is supported by the coat layer of the body of a filter. Although it can use as this catalyst metal if particulate oxidation is promoted by catalytic reaction, especially the thing for which a kind chosen from the noble metals of platinum groups, such as Pt, Rh, and Pd, or two or more sorts are supported is desirable. The amount of support of a catalyst metal is per 1l. of bodies of a filter. It is desirable to consider as the range of 0.5-10g. It will become a cost rise while activity is saturated, even if activity will be too low, will not be practical and will support mostly from this range, if there are few amounts of support than this.

[0026] Moreover, what is necessary is just to support in a coat layer by the adsorption supporting method, the water adsorption supporting method, etc. using the solution which dissolved the nitrate of a catalyst metal etc., in order to support a catalyst metal. Moreover, the catalyst metal is beforehand supported to oxide powder or multiple oxide powder, and a coat layer can also be formed

using the catalyst powder.

[0027] Therefore, since the coat layer which supported the catalyst metal is formed also in the pore of a cel septum according to the diesel emission-gas-purification filter of this invention, the inside of pore can be used as a reaction place of oxidation combustion because the particulate by which uptake was carried out into pore, and a catalyst metal contact. And uptake of the particulate can be efficiently carried out also into pore by having formed opening pore the optimal, and oxidation combustion of the particulate by which uptake was carried out is efficiently carried out with a catalyst metal. While particulate oxidation combustion efficiency improves sharply by this, continuation playback is attained preventing breakage of the filter by thermal stress.

[0028]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely.

[0029] (Example 1) The sectional view of the diesel emission-gas-purification filter of one example of this invention is shown in drawing 1. This diesel emission-gas-purification filter consists of a body 1 of a filter of the honeycomb configuration which consists of cordierite and has two or more cells, and a coat layer 2 with which it consisted of aluminum 2O3 formed in the cel septum 10 of the body 1 of a filter, and Pt was supported. Moreover, at the both ends of the body 1 of a filter, it is **** suggestion ***** in checkers [opening of a cel] by turns.

[0030] Hereafter, the manufacture approach of this diesel emission-gas-purification filter is explained, and it replaces with detailed explanation of a configuration.

[0031] Grain size was adjusted to 10-15 micrometers. 2Oaluminum3 powder, MgO powder, and SiO2 powder were blended so that it might become a cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) presentation, water was added and kneaded and the clay-like slurry was prepared, after adding the carbon powder of 15 micrometers of mean diameters so that it may become 15 volume % about 25 volume % and the carbon powder of 30 micrometers of mean diameters.

[0032] Extrusion molding of this slurry was carried out using predetermined extrusion metallic ornaments, the Plastic solid of a honeycomb configuration was formed, and the honeycomb structure object which has a cordierite presentation by calcinating at about 1400 degrees C after desiccation was formed. And while ***** (ing) cel opening of the end side of a honeycomb structure object in checkers using the clay-like slurry which uses cordierite powder as a principal component, opening of the cel which is not **** suggestion ***** in respect of an end in respect of the other end was ***** (ed) in checkers, it was calcinated, and the body 1 of a filter was prepared.

[0033] Next, mean particle diameter of 1 micrometer 48 % of the weight of 2Oaluminum3 powder, mean particle diameter 40 % of the weight of TiO2 0.5-micrometer powder, mean particle diameter 10 % of the weight of CeO2 0.5-micrometer powder, It dries at 120 degree C after preparing the slurry containing 10 % of the weight (aluminum 2O3 is 20 % of the weight) of alumina sols, pulling up the above-mentioned body 1 of a filter after being immersed, carrying out vacuum suction and removing an excessive slurry. It calcinated for 60 minutes at 500 degrees C, and the coat layer 2 was formed. About 80g per volume of 1l. of the body 1 of a filter of coat layers 2 was formed.

[0034] and the specified quantity of the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration is made to absorb water in the coat layer 2 - 120 degree C - after desiccation It calcinated for 60 minutes at 500 degrees C, and Pt was supported. 2g per volume of 1l. of the body 1 of a filter of Pt(s) was supported.

[0035] (Example 2) Grain size was adjusted to 10-15 micrometers. 2Oaluminum3 powder, MgO powder, and SiO2 powder are blended so that it may become a cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) presentation. The body of a filter is formed like an example 1 except having used the clay-like slurry which added the carbon powder of 15 micrometers of mean diameters so that it might become 20 volume % about 20 volume % and the carbon powder of 30 micrometers of mean diameters. The diesel emission-gas-purification filter was formed like the example 1 except having used this body of a filter.

[0036] (Example 3) Grain size was adjusted to 10-15 micrometers. 2Oaluminum3 powder, MgO powder, and SiO2 powder are blended so that it may become a cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) presentation. The body of a filter is formed like an example 1 except having used the clay-like slurry which added the carbon powder of 15 micrometers of mean diameters so that it might become 25 volume % about 15 volume % and the carbon powder of 30 micrometers of mean diameters. The diesel emission-gas-purification filter was formed like the example 1 except having used this body of a filter.

[0037] (Example 4) Grain size was adjusted to 10-15 micrometers. 2Oaluminum3 powder, MgO powder, and SiO2 powder are blended so that it may become a cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) presentation. The body of a filter is formed like an example 1 except having used the clay-like slurry which added the carbon powder of 15 micrometers of mean diameters so that it might become 30 volume % about ten volume % and the carbon powder of 30 micrometers of mean diameters. The diesel emission-gas-purification filter was formed like the example 1 except having used this body of a filter.

[0038] (Example 1 of a comparison) The body of a filter of marketing of the average pole diameter of 20 micrometers and 58% of porosity came to hand, and the diesel emission-gas-purification filter was formed like the example 1 except having used this body of a filter.

[0039] (Example 2 of a comparison) Grain size was adjusted to 10-15 micrometers. 2Oaluminum3 powder, MgO powder, and SiO2 powder are blended so that it may become a cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) presentation. Except having used the clay-like slurry which does not add carbon powder at all, the body of a filter was formed like the example 1, and the diesel emission-gas-purification filter was formed like the example 1 except having used this body of a filter.

[0040] <A trial and evaluation> About each obtained diesel emission-gas-purification filter, the cel septum front face was observed in SEM, and it asked for the diameter of opening and its opening area of opening pore by the image processing. And the rate (the amount of surface pores) of as opposed to the total surface area of a cel septum in the opening sum total area of opening pore, and the rate (the amount of pores of 30 micrometers or more) of as opposed to [aperture / of opening] the full open opening area of opening pore in the sum total of the opening area of large opening pore 30 micrometers or more are computed, and a result is shown in Table 1. Moreover, porosity is collectively shown in Table 1.

[0041] Next, each diesel emission-gas-purification filter of an example and the example of a comparison is attached in the exhaust air system of a diesel-power-plant bench, respectively, and it is entering gas temperature, respectively. It operated at 350 degrees C for 3 hours. Particulate amount in the exhaust gas from the engine of this condition It turns out that it is 3.1 g/hrx3= 9.3g. Then, each diesel emission-gas-purification filter It dried at 120 degrees C for 4 hours, and the weight (W1) after cooling to a room temperature was measured, respectively.

[0042] Furthermore, it is in an electric furnace about each diesel emission-gas-purification filter after desiccation. It heated at 500 degrees C for 2 hours, the particulate was burned completely, and the weight (W2) after cooling to a room temperature was measured, respectively.

[0043] And from a degree type, a particulate combustion rate (PM combustion rate) is computed, respectively, and a result is shown in Table 1.

[0044]

PM combustion rate (%) = $\{(1-(W1-W2)/9.3) \times 100\}$ [0045]

[Table 1]

	表面細孔量(%)	30 μ m以上の細孔量(%)	気孔率(%)	PM吸納率(%)
実施例 1	31	55	60	82
実施例 2	40	60	60	88
実施例 3	52	76	60	96
実施例 4	65	80	60	98
比較例 1	22	40	57	61
比較例 2	24	60	52	66

[0046] Compared with the examples 1 and 2 of a comparison, the diesel emission-gas-purification filter of examples 1-4 has many amounts of surface pores, and, also as for the amount of pores of 30 micrometers or more, there are than Table 1. [more] As it follows, for example, the diesel emission-gas-purification filter of an example 1 and the example 1 of a comparison shows to drawing 2 typically, the direction of an example 1 has a large opening sum total area of opening pore, and there is much large opening pore 11 with big opening. Moreover, it is thought that the cross section of a cell septum is typically shown in drawing 3.

[0047] and if PM combustion rate is seen, although porosity is almost equivalent, examples 1-4 are markedly alike compared with the examples 1 and 2 of a comparison, and are high, and it is clear that this filter of examples 1-4 originates in the amount of pores of 30 micrometers or more having many amounts [many] of surface pores.

[0048] In the example 2 of a comparison, although more amounts of pores of 30 micrometers or more than an example 1 are equivalent to an example 2, PM combustion rate is still lower than examples 1 and 2. It originates in this having few amounts of surface pores of the example 2 of a comparison as 24%. Therefore, it is clear that the amount's of surface pores it is desirable that it is 30% or more.

[0049] Moreover, when examples are compared, as for about 76 - 80% of the amount of surface pores, that especially the amount of pores of 30 micrometers or more is also high understands PM combustion rate at about 52 - 65%.

[0050]

[Effect of the Invention] Therefore, according to the diesel emission-gas-purification filter of this invention, while particulate oxidation combustion efficiency improves sharply, continuation playback is attained, preventing breakage by thermal stress.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical sectional view of the diesel emission-gas-purification filter of one example of this invention.

[Drawing 2] It is the typical top view showing the cel septum front face of the diesel emission-gas-purification filter of an example and the example of a comparison.

[Drawing 3] It is the typical sectional view showing the cel septum of the diesel emission-gas-purification filter of an example and the example of a comparison.

[Description of Notations]

1: Body of a filter 2: Coat layer 10: Cel septum

11: Large opening pore

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

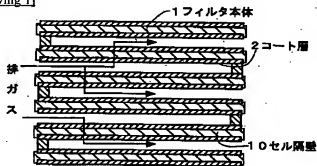
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

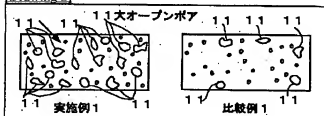
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

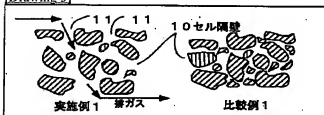
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-349234

(P2002-349234A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
F 0 1 N 3/02	3 2 1 3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 3 G 0 9 0 3 0 1 C 3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/14 39/20 53/94		B 0 1 D 39/14 39/20 B 0 1 J 21/16	B 4 D 0 1 9 D 4 D 0 4 8 Z A B M 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-157014(P2001-157014)

(22) 出願日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

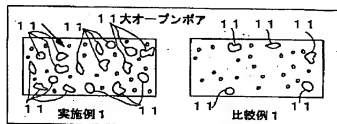
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化フィルタ

(57) 【要約】

【課題】セル隔壁のオープンボアを最適に設計することで、細孔内部までを触媒反応場として用い、バティキュレート燃焼効率を高める。

【解決手段】気孔のセル隔壁表面に開口するオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%以上であり、かつ開口の孔径が30μm以上の大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の50%以上になるようにした。バティキュレートをセル隔壁の表面ばかりでなく細孔内部にまで捕集することが可能となり、細孔内部の表面まで利用してバティキュレートと触媒金属とを接触させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を交互に市松状に目封じたフィルタ本体と、セル隔壁に形成され多孔質酸化物からなるコート層と、該コート層に担持された触媒金属とよりなり、該セル隔壁の気孔を通過させて隣接するセルに排ガスを流し該セル隔壁に捕集されたバディキュレートを該触媒金属によって酸化燃焼するディーゼル排ガス浄化フィルタであって、該気孔の該セル隔壁表面に開口するオープンボアの開口合計面積が該セル隔壁の全表面積に対して30%以上であり、かつ開口の孔径が50 μ m以上の大オープンボアの開口面積の合計が該オープンボアの全開口面積の50%以上であることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項2】 前記オープンボアの開口合計面積が前記セル隔壁の全表面積に対して35～70%であり、かつ前記大オープンボアの開口面積の合計が前記オープンボアの全開口面積の60～90%であることを特徴とする請求項1に記載のディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガス中に含まれるバディキュレート（粒子状物質）を捕集するとともに、捕集したバディキュレートを触媒の作用により燃焼して除去することで再生されるディーゼル排ガス浄化フィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がバディキュレート（粒子状物質：炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等）として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。

【0003】現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化装置と、オープン型の排ガス浄化装置とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化装置としては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体（ディーゼルバディキュレートフィルタ（以下DPFという））が知られている。このDPFは、セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を交互に市松状に目封じしてなるものであり、セル隔壁の細孔で排ガスを迂回してセル隔壁にバディキュレートを捕集することで排出を抑制するものである。

【0004】しかしDPFでは、バディキュレートの堆積によって圧損が上昇するため、何らかの手段で堆積したバディキュレートを定期的に除去して再生する必要がある。

ある。そこで従来は、圧損が上昇した場合にバーナあるいは電気ヒータ等で堆積したバディキュレートを燃焼させることでDPFを再生することが行われている。しかしながらこの場合には、バディキュレートの堆積量が多いほど燃焼時の温度が上昇し、それによる熱応力でDPFが破損する場合もある。

【0005】そこで近年では、DPFのセル隔壁にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金（Pt）などの触媒金属を担持した連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、触媒金属の触媒反応によって捕集されたバディキュレートが酸化燃焼するため、捕集と同時にあるいは捕集に連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。そして触媒反応は比較的低温で生じること、及び捕集量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく破損が防止されるという利点がある。

【0006】このような連続再生式DPFとして、例えば特開平9-220423号公報には、セル隔壁の気孔率が40～65%で、平均細孔径が5～35 μ mであり、コート層を構成する多孔質酸化物はセル隔壁の平均細孔径より小さい粒径のもの90wt%以上を占めている構成のものが開示されている。このような高比表面積の多孔質酸化物をコートすることにより、セル隔壁の表面だけでなく細孔の内部表面までコート層を形成することができる。またコート量を一定とすればコート厚さを薄くすることができるので、圧損の増大を抑制することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで連続再生式DPFにおいては、バディキュレートをセル隔壁の表面ばかりでなく細孔内部にまで捕集し、細孔内部の表面まで利用してバディキュレートと触媒金属との接触確率を高めることが望ましい。

【0008】またバディキュレートの一次粒径は約20～700nmと小さいものの、排ガス中では凝集などによって μ mオーダーの二次粒子として存在している。そして従来の連続再生式DPFにおいては、気孔率が40～65%で平均細孔径が5～35 μ mであっても、セル隔壁表面に開口する細孔の開口面積が少なく、開口径も小さい。例えば開口径が10 μ mの細孔は、エンジン始動後10分以内に堆積したバディキュレートによって閉塞することがわかっていて、つまりバディキュレートは、細孔内部にはほとんど捕集されることなく、セル隔壁の表面に大部分が捕集されてしまう。

【0009】したがって従来の連続再生式DPFでは、バディキュレートと触媒金属との接触確率が低く、バディキュレートの酸化分解率が低いという現状がある。

【0010】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、セル隔壁のオープンボアを最適に設計することで、細孔内部までを触媒反応場として用いたバディキュレートの燃焼効率を高めることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタの特徴は、セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を交互に市松状に目封じたフィルタ本体と、セル隔壁に形成された多孔質酸化物からなるコート層と、コート層に担持された触媒金属とよりなり、セル隔壁の気孔を通過させて隣接するセルに排ガスを流しセル隔壁に捕集されたパティキュレートに触媒金属によって酸化燃焼するディーゼル排ガス浄化フィルタであって、気孔のセル隔壁表面に開口するオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%以上であり、かつ開口の孔径が30 μ m以上の大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の50%以上であることにある。

【0012】上記ディーゼル排ガス浄化フィルタにおいて、オープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して35~70%であり、かつ大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の60~90%であることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタでは、気孔のセル隔壁表面に開口するオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%以上であり、かつ開口の孔径が30 μ m以上の大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の50%以上としている。

【0014】このようにオープンボアの開口面積を規定したことにより、パティキュレートをセル隔壁の表面ばかりでなく細孔内部にまで捕集することが可能となり、細孔内部の表面まで利用してパティキュレートを触媒金属とを接触させることができる。したがってパティキュレートの燃焼効率が向上する。さらに捕集されたパティキュレートを捕集と同時にあるいは捕集に連続して酸化燃焼させることができ、フィルタを連続的に再生することが可能となる。そしてパティキュレートの燃焼効率が向上し堆積するパティキュレート量が少なくなるため、焼焼時の温度が高温となるのがさらに防止され、熱応力によるディーゼル排ガス浄化フィルタの破損をさらに防止することができる。

【0015】気孔のセル隔壁表面に開口するオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%未満であったり、開口の孔径が30 μ m以上の大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の50%未満であると、細孔内に進入するパティキュレートの量が少なくなり本発明の作用効果が衰えなれない。したがってオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%以上であることが必要であり、35%以上であることが特に望ましい。また開口の孔径が30 μ m以上の大オープンボアの開口面積の合計はオープンボアの全開口面積の50%以上であることが必要であり、60%以上で

あることが特に望ましい。

【0016】しかしながらオープンボアの開口合計面積が大きすぎたり、大オープンボアの開口面積の合計が大きすぎたりすると、ディーゼル排ガス浄化フィルタとしての強度が不足したり、予過機能低下してセル隔壁を通過するパティキュレート量が多くなる。したがってオープンボアの開口合計面積はセル隔壁の全表面積に対して70%以下とすることが望ましく、大オープンボアの開口面積の合計はオープンボアの全開口面積の90%以下とすることが望ましい。

【0017】また大オープンボアとは開口の孔径が30 μ m以上のオープンボアのことをいい、この孔径が30 μ m未満では、細孔内に進入するパティキュレートの量が少なくなり本発明の作用効果が衰えなれない。そして大オープンボアの開口の孔径は100 μ m以下とすることが望ましい。大オープンボアの開口の孔径が100 μ mを超えると、ディーゼル排ガス浄化フィルタとしての強度が不足したり、予過機能が低下してセル隔壁を通過するパティキュレート量が多くなる。

【0018】フィルタ本体は、セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を交互に市松状に目封じたものであり、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスから製造することができる。例えばコーディエライト粉末を主成分とする粘土状のスラリーを調製し、それを押出成形などで成形し、焼成してハニカム構造体とする。コーディエライト粉末に代えて、アルミナ、マグネシア及びシリカの各粉末をコーディエライト組成となるように配合することもできる。その後ハニカム構造体の一端面のセル開口を同様の粘土状のスラリーなどで市松状に目封じし、他端面では一端面で目封じされていないセル開口を市松状に目封じする。その後焼成などで目封じ材を固定することでフィルタ本体を製造することができる。

【0019】そしてフィルタ本体のセル隔壁に細孔を形成し、さらにセル隔壁にオープンボアを形成するには、上記したスラリー中にカーボン粉末、木粉、澱粉、樹脂粉末などの可燃物粉末などを混合しておき、可燃物粉末が焼成時に消失することで細孔及びオープンボアを形成することができる。

【0020】またオープンボアを本発明に規定するように形成するには、可燃物粉末の粒径と量を調整することで行うことができる。例えば開口の孔径が30 μ m以上の大オープンボアを形成するには、粒径が15~30 μ mの可燃物粉末を用いばよい。また大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの全開口面積の50%となるようにするには、この粒径範囲の可燃物粉末を全可燃物粉末中に20~30体積%混合するとよい。さらにオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対して30%以上となるようにするには、可燃物粉末を粘土状のスラリー中に20~30体積%混合するとよい。

【0021】フィルタ本体のセル隔壁には、多孔質酸化物からなるコート層が形成されている。このコート層は触媒金属を担持する担体となるものであり、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物あるいはこれらの複合種からなる複合酸化物から形成することができる。

【0022】このコート層は、セル隔壁の表面ばかりでなく、可燃物粉末の消失によって形成された細孔内の表面にも形成されていることが望ましい。このようにコート層を形成するには、例えば特開平9-220423号公報に記載されているように、セル隔壁の平均細孔径より小さい粒径のものか90重量%以上を占める酸化物粉末又は複合酸化物粉末を用いることが好ましい。平均細孔径より大きな粒径のものか90重量%より多くなると、細孔内の表面にコート層を形成することが困難となり、細孔内に入れたバディキュレートが酸化燃焼することが困難となる。

【0023】またコート層の形成量は、フィルタ本体のセル径にもよるが、厚さが1～10 μm の範囲、あるいはフィルタ本体の容積1リットルあたり60～200gの範囲とすることが好ましい。コート層の形成量がこの範囲より少なくなると、触媒金属が高密度に担持されるため高温に晒されると触媒金属の粒成長が生じて活性が低下する場合がある。またコート層の形成量がこの範囲より多くなると、圧損が増大するとともに、細孔径及びオープンポアの径及び開口面積が低下してしまう。

【0024】コート層を形成するには、酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末をアルミナナノ粒のバインダ成分及び水とともにスラリーとし、そのスラリーをセル隔壁に付着させた後に焼成すればよい。スラリーをセル隔壁に付着させるには通常の浸漬法を用いることができるが、エアブローあるいは吸引によって細孔内に入ったスラリーの余分なものを除去することが望ましい。

【0025】コート層には触媒金属が担持されている。この触媒金属としては、触媒反応によってバディキュレートの酸化を促進するものであれば用いることができるが、Pt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を担持することが特に好ましい。触媒金属の担持量は、フィルタ本体1リットルあたり0.5～10gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。

【0026】また触媒金属を担持するには、触媒金属の硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸着担持法、吸付担持法などによってコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め触媒金属を担持しておき、その触媒粉末を用いてコート層を形成することもできる。

【0027】したがって本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタによれば、セル隔壁の細孔内にも触媒金属を担

持したコート層が形成されているので、細孔内に捕集されたバディキュレートと触媒金属とが接触することで細孔内を酸化燃焼の反応場として用いることができる。そしてオープンポアを最適に形成したことで細孔内にもバディキュレートを効率よく捕集することができ、捕集されたバディキュレートは触媒金属によって効率よく酸化燃焼される。これによりバディキュレートの酸化燃焼効率が大幅に向上するとともに、熱応力によるフィルタの破損を防止しつつ連続再生が可能となる。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0029】（実施例1）図1に本発明の一実施例のディーゼル排ガス浄化フィルタの断面図を示す。このディーゼル排ガス浄化フィルタは、コーディエライトからなり複数のセルをもつハニカム形状のフィルタ本体1と、フィルタ本体1のセル隔壁10に形成された Al_2O_3 からなりPtが担持されたコート層2とから構成されている。またフィルタ本体1の両端では、セルの開口が交互に市松状に目封じされている。

【0030】以下、このディーゼル排ガス浄化フィルタの製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0031】粒度を10～15 μm に調整した Al_2O_3 粉末、 MgO 粉末及び SiO_2 粉末をコーディエライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）組成となるように配合し、平均粒径15 μm のカーボン粉末を25体積%、平均粒径30 μm のカーボン粉末を15体積%となるように添加した後、水を加えて混練し粘土状のスラリーを調製した。

【0032】このスラリーを所定の押出金具を用いて押出成形してハニカム形状の成形体を形成し、乾燥後約1400℃で焼成することでコーディエライト組成を有するハニカム構造体を形成した。そしてコーディエライト粉末を主成分とする粘土状スラリーを用い、ハニカム構造体の一端面のセル開口を市松状に目封じするとともに、他端面では一端面が目封じされていないセルの開口を市松状に目封じし、それを焼成してフィルタ本体1を調製した。

【0033】次に、平均粒径1 μm の Al_2O_3 粉末48重量%、平均粒径0.5 μm の TiO_2 粉末40重量%及び平均粒径0.5 μm の CeO_2 粉末10重量%と、アルミナゾル（ Al_2O_3 が20重量%）10重量%を含むスラリーを調製し、上記フィルタ本体1を浸漬後引き上げ、真空吸引して余分なスラリーを除去した後、120℃で乾燥し500℃で60分間焼成してコート層2を形成した。コート層2はフィルタ本体1の容積1リットルあたり約80g形成された。

【0034】そして所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量をコート層2に吸収させ、120℃で乾燥後500℃で60分間焼成してPtを担持した。Ptはフィルタ本体1の容積1リットルあたり2g担持された。

【0035】（実施例2）粒度を10～15 μm に調整した

Al₂O₃粉末、MgO粉末及びSiO₂粉末をコーディエライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)組成となるように配合し、平均粒径15μmのカーボン粉末を20体積%、平均粒径30μmのカーボン粉末を20体積%となるように添加した粘土状スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルタ本体を形成し、このフィルタ本体を用いたこと以外は実施例1と同様にしてディーゼル排ガス浄化フィルタを形成した。

【0036】(実施例3) 粒度を10~15μmに調整したAl₂O₃粉末、MgO粉末及びSiO₂粉末をコーディエライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)組成となるように配合し、平均粒径15μmのカーボン粉末を15体積%、平均粒径30μmのカーボン粉末を25体積%となるように添加した粘土状スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルタ本体を形成し、このフィルタ本体を用いたこと以外は実施例1と同様にしてディーゼル排ガス浄化フィルタを形成した。

【0037】(実施例4) 粒度を10~15μmに調整したAl₂O₃粉末、MgO粉末及びSiO₂粉末をコーディエライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)組成となるように配合し、平均粒径15μmのカーボン粉末を10体積%、平均粒径30μmのカーボン粉末を30体積%となるように添加した粘土状スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルタ本体を形成し、このフィルタ本体を用いたこと以外は実施例1と同様にしてディーゼル排ガス浄化フィルタを形成した。

【0038】(比較例1) 平均細孔径20μm、気孔率58%の市販のフィルタ本体を入手し、このフィルタ本体を用いたこと以外は実施例1と同様にしてディーゼル排ガス浄化フィルタを形成した。

【0039】(比較例2) 粒度を10~15μmに調整したAl₂O₃粉末、MgO粉末及びSiO₂粉末をコーディエライト

(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)組成となるように配合し、カーボン粉末を全く添加しない粘土状スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルタ本体を形成し、このフィルタ本体を用いたこと以外は実施例1と同様にしてディーゼル排ガス浄化フィルタを形成した。

【0040】<試験・評価>得られたそれぞれのディーゼル排ガス浄化フィルタについて、セル隔壁表面をSEMにて観察し、画像処理によってオープンボアの開口径及びその開口面積を求めた。そしてオープンボアの開口合計面積がセル隔壁の全表面積に対する割合(表面細孔量)と、開口の孔径が30μm以上の大オープンボアの開口面積の合計がオープンボアの開孔面積に対する割合(30μm以上の細孔量)を算出し、結果を表1に示す。また気孔率を表1に併せて示す。

【0041】次に、実施例及び比較例の各ディーゼル排ガス浄化フィルタをディーゼルエンジンベンチの排気系にそれぞれ取付け、それぞれ入りガス温度350℃で3時間運転した。この条件のエンジンからの排ガス中のバティキュレート量は3.1g/hr×3=9.3gであることがわかっていて、その後、各ディーゼル排ガス浄化フィルタを120℃で4時間乾燥し、室温に冷却後の重量(W₁)をそれぞれ測定した。

【0042】さらに乾燥後の各ディーゼル排ガス浄化フィルタを電気炉中で500℃で2時間加熱してバティキュレートを完全に燃焼させ、室温に冷却後の重量(W₂)をそれぞれ測定した。

【0043】そして次式よりバティキュレートの燃焼率(PM燃焼率)をそれぞれ算出し、結果を表1に示す。

【0044】

PM燃焼率(%) = $(1 - (W_1 - W_2) / 9.3) \times 100$

【0045】

【表1】

	表面細孔量(%)	30μm以上の細孔量(%)	気孔率(%)	PM燃焼率(%)
実施例1	31	55	60	82
実施例2	40	60	60	88
実施例3	52	76	60	96
実施例4	65	80	60	98
比較例1	22	40	57	61
比較例2	24	60	52	66

【0046】表1より、実施例1~4のディーゼル排ガス浄化フィルタは比較例1、2に比べて表面細孔量が多く、30μm以上の細孔量も多い。したがって例えば実施例1と比較例1のディーゼル排ガス浄化フィルタでは、図2に模式的に示すように実施例1の方がオープンボアの開口合計面積が大きく、大きな開口をもつ大オープンボアが多い。またセル隔壁の断面は、図3に模式的に示すようになっていると考えられる。

【0047】そしてPM燃焼率をみると、気孔率がほぼ同等であるにも関わらず、実施例1~4が比較例1、2に比べて格段に高くなっており、これは実施例1~4のフィルタが表面細孔量が多く30μm以上の細孔量も多いこ

とに起因していることが明らかである。

【0048】さらに比較例2では、30μm以上の細孔量が実施例1よりも多く実施例2と同等であるにも関わらず、PM燃焼率が実施例1、2より低い。これは比較例2の表面細孔量が24%と少ないことに起因している。したがって表面細孔量は30%以上であることが好ましいことが明らかである。

【0049】また実施例どうしを比較すると、表面細孔量は52~65%程度で、30μm以上の細孔量は76~80%程度が特にPM燃焼率が高いこともわかる。

【0050】

【発明の効果】したがって本発明のディーゼル排ガス浄

化フィルタによれば、パティキュレートの酸化燃焼効率
が大幅に向上するとともに、熱応力による破損を防止し
つつ連続再生が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のディーゼル排ガス浄化フィルタの模式的な断面図である。

【図2】実施例と比較例のディーゼル排ガス浄化フィル

タのセル隔壁表面を示す模式的な平面図である。

【図3】実施例と比較例のディーゼル排ガス浄化フィルタのセル隔壁を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

1：フィルタ本体

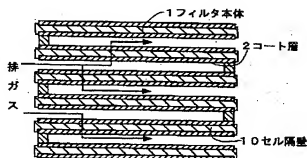
2：コート層

10：

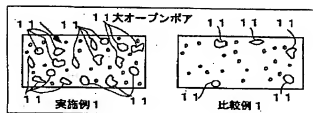
セル隔壁

11：大オープンポア

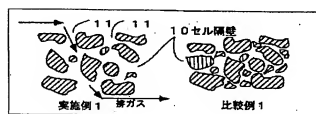
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 01 J 21/16

Z A B

B 01 J 35/04

3 0 1 E

35/04

3 0 1

F 01 N 3/24

E

F 01 N 3/24

B 01 D 53/36

1 0 4 B

Fターム(参考) 3G090 AA02 AA03 BA01
3G091 AA18 AB02 AB13 BA00 BA15
BA39 GA06 GA19 GB05W
GB06W GB07W GB10X GB17X
HA14
4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD01
CA01
4D04S AA14 AB01 BA03X BA06Y
BA07Y BA08Y BA10X BA19Y
BA30X BA41X BB02 BB14
DB17 CC3S
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02A BA04A BA05A BA0SC
BA13A BA13B BB02A BB02B
BB04A BC43A BC75A BC75B
CA02 CA03 CA07 CA1S EA19
EA27 EB03 FA01 FC03